

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

3 / P. Paper  
Leys  
5/24/00

JC625 U.S. PTO

09/519599



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年    3 月 2 6 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年特許願第 0 8 3 1 8 0 号

出    願    人

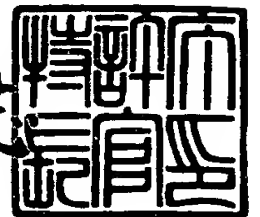
Applicant (s):

キヤノン販売株式会社  
株式会社半導体プロセス研究所

1 9 9 9 年    8 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出証番号    出証特平 1 1 - 3 0 5 9 9 7 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 SPL53

【提出日】 平成11年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31  
H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9  
株式会社半導体プロセス研究所内

【氏名】 前田 和夫

【特許出願人】

【識別番号】 390002761

【氏名又は名称】 キヤノン販売株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 391007873

【氏名又は名称】 株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

【識別番号】 100091672

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 3 丁目 1 1 番 7 号  
山西ビル 4 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 啓三

【電話番号】 03-3663-2663

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特平 1 1 - 0 8 3 1 8 0

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 層間絶縁膜の形成方法、半導体製造装置、及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  化合物と、酸化性ガスと、 $\text{B}$ （ホウ素）含有の化合物とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法により、 $\text{B}$ （ホウ素）と、 $\text{C}$ （炭素）と、 $\text{H}_2\text{O}$ とを含む膜を被形成体上に形成し、

前記膜をアニールし、該膜中に含まれる $\text{C}$ （炭素）と、 $\text{H}_2\text{O}$ とを該膜の外に放出することにより、該膜を $\text{B}$ （ホウ素）含有の多孔性を有する $\text{SiO}_2$ 膜とする、層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 2】 前記酸化性ガスは、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ のいずれか一であることを特徴とする請求項 1 に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 3】  $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  化合物と、 $\text{H}_2$ とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法により、 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ポリマーを含む膜を被形成体上に形成する第 1 の工程と、

前記膜をアニールして該膜中に含まれる $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ポリマーを該膜の外に放出する第 2 の工程により、前記被形成体上に多孔性を有する $\text{SiO}_2$ 膜を形成する、層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 4】 前記第 1 の工程と、前記第 2 の工程とを交互に繰り返すことを特徴とする請求項 3 に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 5】 前記反応ガスに $\text{O}_2$ を添加することを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 6】 前記反応ガスに不活性ガスを添加することを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 7】 前記不活性ガスは $\text{Ar}$ であることを特徴とする請求項 6 に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 8】 前記アニールは、 $\text{O}$ （酸素）プラズマにより行われることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 9】 前記アニールを行うときの被形成体の温度を、前記 $\text{B}$ （ホウ素）と、 $\text{C}$ （炭素）と、 $\text{H}_2\text{O}$ とを含む膜を形成するときの温度、及び、 $\text{C}-\text{O}$

-Hポリマーを含む膜を形成するときの温度よりも高くすることを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項10】 前記Si-C-O-H化合物は、TEOSであることを特徴とする請求項1から請求項9のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項11】 前記被形成体上に下地絶縁膜を形成し、該下地絶縁膜上に前記多孔性を有するSiO<sub>2</sub>膜を形成することを特徴とする請求項1から請求項10のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項12】 前記多孔性を有するSiO<sub>2</sub>膜を形成後、該多孔性を有するSiO<sub>2</sub>膜をH（水素）プラズマ処理することを特徴とする請求項1から請求項11のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項13】 前記被形成体上に前記層間絶縁膜を形成した後、該層間絶縁膜にダマシン溝を形成し、

前記ダマシン溝の側部にサイドウォール絶縁膜を形成し、

前記ダマシン溝の内部に金属膜を埋め込み、

前記金属膜上にバリヤメタル層を形成することを特徴とする請求項1から請求項12のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項14】 前記サイドウォール絶縁膜は、前記ダマシン溝を形成後、前記層間絶縁膜の上部、該ダマシン溝の側部、及び、該ダマシン溝の下部に第1の絶縁膜を形成し、

前記第1の絶縁膜を、前記ダマシン溝の側部に形成された該第1の絶縁膜が残り、かつ、該ダマシン溝の底部に形成された該第1の絶縁膜が除去される程度に異方的にエッチングすることにより形成することを特徴とする請求項13に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項15】 前記被形成体上に前記層間絶縁膜を形成した後、該層間絶縁膜にダマシン溝を形成し、

前記ダマシン溝の側部、及び底部にバリヤメタル層を形成し、

前記ダマシン溝の内部に金属膜を埋め込み、

前記金属膜の上部に酸化防止膜を形成することを特徴とする請求項1から請求項12のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 16】 前記層間絶縁膜を形成後、該層間絶縁膜上にカバー絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 1 から請求項 15 のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 17】 成膜を行うチャンバと、  
前記チャンバに反応ガスを供給する配管と、  
前記配管に取り付けられ、前記反応ガス流量を調整する流量調整手段と、  
前記チャンバに高周波電圧を印加する高周波電圧発生手段と、  
前記チャンバと、前記高周波電圧発生手段との間に介在し、該チャンバに印加する前記高周波電圧をスイッチングするスイッチング手段と、  
前記流量調整手段、及び前記スイッチング手段とを制御する制御手段とを備えた半導体製造装置。

【請求項 18】 前記制御手段は、前記流量調整手段を制御し、  
前記反応ガスの流量を周期的に変化させることを特徴とする請求項 17 に記載の半導体製造装置。

【請求項 19】 前記制御手段は、前記スイッチング手段を制御し、  
前記チャンバに印加する前記高周波電圧を周期的に変化させることを特徴とする請求項 17 又は請求項 18 に記載の半導体製造装置。

【請求項 20】 前記制御手段は、前記流量調整手段、及び前記スイッチング手段とを制御し、

前記反応ガスの流量、及び前記チャンバに印加する前記高周波電圧とを、同周期かつ同位相で変化させることを特徴とする請求項 17 に記載の半導体製造装置。

【請求項 21】 前記反応ガスは、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{Ar}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{He}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ と $\text{Ar}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ と $\text{He}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}$ と $\text{Ar}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}$ と $\text{He}$ のいずれかであることを特徴とする請求項 17 から請求項 20 のいずれかに記載の半導体製造装置。

【請求項 22】 請求項 1 から請求項 16 のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法により形成された半導体装置。

【請求項 23】 請求項 17 から請求項 21 のいずれか一に記載の半導体製造装置により形成された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は層間絶縁膜の形成方法に関し、より詳しくは、高密度化された半導体装置に必要な低誘電率層間絶縁膜の形成方法に関する。近年、半導体装置の高密度化が進んでおり、それに伴い配線間の間隔が狭くなっている。このため、配線間の電気容量が増加するので、低誘電率の層間絶縁膜が要望されている。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSI デバイスの高密度化、高集積化が進むに従い、配線が微細化、多層化している。それに伴ない配線間の配線容量も増大している。そして、この配線容量の増加に起因する動作速度の低下が著しいので、その改善要求が高まっている。その改善策として、現在層間絶縁膜として用いられている  $\text{SiO}_2$  よりも誘電率の小さい低誘電率層間絶縁膜を用いて配線間の電気容量を小さくする方法が検討されている。

【0003】

現在研究されている低誘電率層間絶縁膜の代表的なものとして、①  $\text{SiOF}$  膜、②有機系低誘電率絶縁膜、がある。これらの膜について、以下に簡単に説明する。

①  $\text{SiOF}$  膜

$\text{SiOF}$  膜は、F を含んだ反応ガスを用いて、 $\text{SiO}_2$  中の  $\text{Si-O}$  結合の一部を  $\text{Si-F}$  結合に置換することにより形成され、その比誘電率は、膜中の F の濃度が増加するにつれて単調に減少する。

【0004】

$\text{SiOF}$  膜を形成する方法として、いくつかの方法が報告されている（月刊 S

emiconductor World 1996年2月号、p82参照)。その中で現在最も有望視されているものの1つに、原料ガスとして、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{SiF}_4$ 、を用いて、高密度プラズマCVD法（HDPCVD法）により、 $\text{SiOF}$ 膜を形成する方法がある。この方法で形成された $\text{SiOF}$ 膜の比誘電率は、3.1～4.0（膜中のF濃度により異なる）であり、従来層間絶縁膜として用いられている $\text{SiO}_2$ の比誘電率4.0よりも小さな値となっている。

【0005】

## ②有機系低誘電率絶縁膜

$\text{SiOF}$ 膜に比べて小さい誘電率（3.0以下）を示す絶縁膜として、有機系低誘電率絶縁膜が注目されている。現在までに報告されている有機系低誘電率絶縁膜のいくつかと、その比誘電率、及び、その熱分解温度を表1に示す。

【0006】

【表1】

有機系絶縁膜	比誘電率	熱分解温度(℃)	備考
フッ素樹脂	2.4	420	月刊Semiconductor World 1997年2月号p82
サイトップ	2.1	400	月刊Semiconductor World 1996年2月号p90
アモルファステロン	1.9	400	月刊Semiconductor World 1996年2月号p91

【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の $\text{SiOF}$ 膜では、膜中のF濃度が増加するにつれて、耐吸湿性が低下するという欠点がある。耐吸湿性の低下は、トランジスター特性や上部バリヤーメタル層の密着性に影響を及ぼすため、深刻な問題となる。

また、上記の有機系低誘電率絶縁膜は、 $\text{Si}$ 膜と、 $\text{SiO}_2$ 膜との密着性が悪く剥がれやすい。更に、熱分解温度が400℃前後で、耐熱性が悪いという欠点がある。耐熱性が悪いという欠点は、ウェハーを高温でアニールする際に問題と



なる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記した課題は、第1の発明である、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と、酸化性ガスと、B（ホウ素）含有の化合物とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法により、B（ホウ素）と、C（炭素）と、 $\text{H}_2\text{O}$ とを含む膜を被形成体上に形成し、前記膜をアニールし、該膜中に含まれるC（炭素）と、 $\text{H}_2\text{O}$ とを該膜の外に放出することにより、該膜をB（ホウ素）含有の多孔性を有する $\text{SiO}_2$ 膜とする、層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0009】

または、第2の発明である、前記酸化性ガスは、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ のいずれかであることを特徴とする第1の発明に記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

または、第3の発明である、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と、 $\text{H}_2$ とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法により、 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ポリマーを含む膜を被形成体上に形成する第1の工程と、前記膜をアニールして該膜中に含まれる $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ポリマーを該膜の外に放出する第2の工程により、前記被形成体上に多孔性を有する $\text{SiO}_2$ 膜を形成する、層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0010】

または、第4の発明である、前記第1の工程と、前記第2の工程とを交互に繰り返すことを特徴とする第3の発明に記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

または、第5の発明である、前記反応ガスに $\text{O}_2$ を添加することを特徴とする第3の発明又は第4の発明に記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0011】

または、第6の発明である、前記反応ガスに不活性ガスを添加することを特徴とする第1の発明から第5発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

または、第7の発明である、前記不活性ガスはArであることを特徴とする第

6の発明に記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0012】

または、第8の発明である、前記アニールは、O（酸素）プラズマにより行われることを特徴とする第1の発明から第7の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

または、第9の発明である、前記アニールを行うときの被形成体の温度を、前記B（ホウ素）と、C（炭素）と、 $H_2O$ とを含む膜を形成するときの温度、及び、C-O-Hポリマーを含む膜を形成するときの温度よりも高くすることを特徴とする第1の発明から第8の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0013】

または、第10の発明である、前記Si-C-O-H化合物は、TEOSであることを特徴とする第1の発明から第9の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

または、第11の発明である、前記被形成体上に下地絶縁膜を形成し、該下地絶縁膜上に前記多孔性を有する $SiO_2$ 膜を形成することを特徴とする第1の発明から第10の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0014】

または、第12の発明である、前記多孔性を有する $SiO_2$ 膜を形成後、該多孔性を有する $SiO_2$ 膜をH（水素）プラズマ処理することを特徴とする第1の発明から第11の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

または、第13の発明である、前記被形成体上に前記層間絶縁膜を形成した後、該層間絶縁膜にダマシン溝を形成し、前記ダマシン溝の側部にサイドウォール絶縁膜を形成し、前記ダマシン溝の内部に金属膜を埋め込み、前記金属膜上にバリヤメタル層を形成することを特徴とする第1の発明から第12の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0015】

または、第 14 の発明である、前記サイドウォール絶縁膜は、前記ダマシン溝を形成後、前記層間絶縁膜の上部、該ダマシン溝の側部、及び、該ダマシン溝の下部に第 1 の絶縁膜を形成し、前記第 1 の絶縁膜を、前記ダマシン溝の側部に形成された該第 1 の絶縁膜が残り、かつ、該ダマシン溝の底部に形成された該第 1 の絶縁膜が除去される程度に異方的にエッチングすることにより形成することを特徴とする第 13 の発明に記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0016】

または、第 15 の発明である、前記被形成体上に前記層間絶縁膜を形成した後、該層間絶縁膜にダマシン溝を形成し、前記ダマシン溝の側部、及び底部にバリア金属層を形成し、前記ダマシン溝の内部に金属膜を埋め込み、前記金属膜の上部に酸化防止膜を形成することを特徴とする第 1 の発明から第 12 の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

【0017】

または、第 16 の発明である、前記層間絶縁膜を形成後、該層間絶縁膜上にカバー絶縁膜を形成することを特徴とする第 1 の発明から第 15 の発明のいずれかに記載の層間絶縁膜の形成方法によって解決する。

または、第 17 の発明である、成膜を行うチャンバと、前記チャンバに反応ガスを供給する配管と、前記配管に取り付けられ、前記反応ガス流量を調整する流量調整手段と、前記チャンバに高周波電圧を印加する高周波電圧発生手段と、前記チャンバと、前記高周波電圧発生手段との間に介在し、該チャンバに印加する前記高周波電圧をスイッチングするスイッチング手段と、前記流量調整手段、及び前記スイッチング手段とを制御する制御手段とを備えた半導体製造装置によって解決する。

【0018】

または、第 18 の発明である、前記制御手段は、前記流量調整手段を制御し、前記反応ガスの流量を周期的に変化させることを特徴とする第 17 の発明に記載の半導体製造装置によって解決する。

または、第 19 の発明である、前記制御手段は、前記スイッチング手段を制御し、前記チャンバに印加する前記高周波電圧を周期的に変化させることを特徴と

する第 17 の発明又は第 18 の発明に記載の半導体製造装置によって解決する。

【0019】

または、第 20 の発明である、前記制御手段は、前記流量調整手段、及び前記スイッチング手段とを制御し、前記反応ガスの流量、及び前記チャンバに印加する前記高周波電圧とを、同周期かつ同位相で変化させることを特徴とする第 17 の発明に記載の半導体製造装置によって解決する。

または、第 21 の発明である、前記反応ガスは、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{Ar}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{He}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ と $\text{Ar}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ と $\text{He}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ar}$ 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{He}$ のいずれか一であることを特徴とする第 17 の発明から第 20 の発明のいずれか一に記載の半導体製造装置によって解決する。

【0020】

または、第 22 の発明である、第 1 の発明から第 16 の発明のいずれか一に記載の層間絶縁膜の形成方法により形成された半導体装置によって解決する。

または、第 23 の発明である、第 17 の発明から第 21 の発明のいずれか一に記載の半導体製造装置により形成された半導体装置によって解決する。

【0021】

【作用】

本発明に係る層間絶縁膜の形成方法によれば、図 1 (c) に例示するように、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 化合物と、 $\text{O}_2$ と、 $\text{B}_2\text{H}_6$ とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法を用いて、被形成体上に膜を形成する。このようにして形成された膜中には、B (ホウ素)、C (炭素)、及び $\text{H}_2\text{O}$ が含まれる。本願発明者は、図 1 (d) に例示するように、この膜を $\text{O}$  (酸素) プラズマを用いてアニールすることにより、膜中の C (炭素) と $\text{H}_2\text{O}$ とが膜外に放出され、膜中に多数の空隙が形成されることを見いだした。これにより、被形成体上に、B (ホウ素) 含有の多孔性を有する $\text{SiO}_2$ 膜を形成することができる。なお、B (ホウ素)、C (炭素)、及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む膜を被形成体上に形成するとき、膜中に含まれ

る  $H_2O$  が被形成体に浸入することがある。これを防ぐには、図 1 (b)、及び図 2 (b) に例示するように、被形成体上に下地絶縁膜を形成した後、B (ホウ素)、C (炭素)、及び  $H_2O$  を含む膜を形成すれば良い。

#### 【0022】

また、本願発明者は、 $Si-O-H$  化合物と、 $H_2$  (水素) とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法を用いて  $C-O-H$  ポリマーを含む膜を形成し、この膜を  $O$  (酸素) プラズマを用いてアニールしても、上と同様に、多孔性を有する  $SiO_2$  膜を形成することができることを見いだした。この場合は、膜中に含まれる  $C-O-H$  ポリマーが、 $O$  (酸素) プラズマにより酸化して膜外に放出され、膜中に空隙が形成される。

#### 【0023】

更に、本願発明者は、 $C-O-H$  ポリマーを含む膜を形成する際、反応ガス中に  $O_2$  を添加することにより、膜中に更に大きな空隙が形成されること、及び、膜中の  $SiO_2$  成分の割合が増えて膜が安定することを見いだした。

なお、この  $C-O-H$  ポリマーを含む膜の膜厚は、 $O$  (酸素) プラズマによる酸化が十分に行われる程度に薄いことが望ましい。そのため、本願発明者は、図 3 (c) に例示するように、 $C-O-H$  ポリマーを含む膜の形成と、 $O$  (酸素) プラズマによる酸化とを交互に繰り返すことにより、所望の膜厚の多孔性を有する  $SiO_2$  膜を形成する方法を発明した。

#### 【0024】

ところで、以上のように形成された多孔性を有する  $SiO_2$  膜は、膜中に空隙が多数形成されている。そのため、空隙が無い場合よりも表面積が大きくなり、大気中の水分を吸着し易くなる。そこで、図 2 (a)、図 3 (a)、図 7 (d)、及び図 9 (d) に例示するように、これらの多孔性を有する  $SiO_2$  膜に対し、 $H$  (水素) プラズマ処理を行う。これにより空隙表面の  $Si-O$  結合中のダングリングボンドが  $Si-H$  結合に置換されるため、空隙の表面に水分が吸着するのを防ぐことができる。更に、図 2 (d)、及び図 6 (a) に例示するように、この多孔性を有する  $SiO_2$  膜上にカバー絶縁膜を形成することにより、水分の吸着を更に防ぐことができる。

## 【0025】

また、本発明に係る半導体製造装置によれば、図12に例示するように、反応ガスの流量調整手段と、チャンバに印加する高周波電圧をスイッチングするスイッチング手段とを制御する制御手段を有している。

この制御手段により、図10に例示するように、1つのチャンバにおいて、プラズマ化学的気相成長法と、アニールとを交互に繰り返し行うことができる。即ち、図10において、時刻T1からT2の間には反応ガス（ $H_2$ 、TEOS、Ar）がチャンバに導入されるとともに高周波電圧が印加され、プラズマ化学的気相成長法が行われる。そして、時刻T2からT3の間には、高周波電圧が印加されていないチャンバに $O_2$ が印加され、 $O_2$ の雰囲気中においてアニールが行われる。

## 【0026】

更に、図11に例示するように、この制御手段を用いて1つのチャンバにおいて、プラズマ化学的気相成長法と、プラズマ雰囲気中におけるアニールとを交互に繰り返し行うことができる。即ち、図11において、時刻T1からT2の間には反応ガス（ $H_2$ 、TEOS、 $O_2$ 、Ar）がチャンバに導入されるとともに高周波電圧が印加され、プラズマ化学的気相成長法が行われる。そして、時刻T2からT3の間には、高周波電圧が印加されているチャンバに $O_2$ のみが導入され、 $O_2$ のプラズマ雰囲気中においてアニールが行われる。

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

次に、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について説明する。

（1）本発明の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法についての説明。

（a）第1の実施の形態

図1の（a）～（d）、及び図2の（a）～（d）は第1の実施の形態を説明するための断面図である。

## 【0028】

まず、図1（a）に示すように、シリコン基板101上にBPSG（borophosphosilicate glass）膜102を形成する。そして、

BPSG膜102上にアルミニウム膜を形成後、それをパターニングしてアルミニウム配線層103を形成する。このように形成されたシリコン基板101、BPSG膜102、及び、アルミニウム配線層103により、被形成体104が構成される。

【0029】

次に、図1(b)に示すように、被形成体104の上に $\text{SiO}_2$ 膜105(下地絶縁膜)を形成する。この $\text{SiO}_2$ 膜105は、プラズマCVD法により形成され、反応ガスとして $\text{SiH}_4$ と $\text{N}_2\text{O}$ を用いる。この $\text{SiO}_2$ 膜105の膜厚は1000Åである。

続いて、図1(c)に示すように、 $\text{SiO}_2$ 膜105(下地絶縁膜)の上に、膜厚が5000Åである、B(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜106を形成する。B(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜106は、TEOS(Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate)、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{O}_2$ 、及びArの雰囲気中において、シリコン基板101を100℃に保持しながら、周波数が13.56MHzであるRF電圧を印加し、圧力が1Torrの下で、CVD法(化学的気相成長法)により形成される。このようにして形成されたB(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜106の膜中には、Bの他に、C(炭素)、及びOH基が含まれている。なお、このときの反応ガスの流量は、TEOSが30sccm、 $\text{B}_2\text{H}_6$ が30sccm、 $\text{O}_2$ が90sccm、Arが900sccmである。

【0030】

次に、図1(d)に示すように、B(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜106に対し、O(酸素)プラズマ処理を行う。このとき、B(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜106の膜中に含まれているC(炭素)、及びOH基が、O(酸素)プラズマ中のO原子と反応し、 $\text{CO}_2$ 、及び $\text{H}_2\text{O}$ となり、膜外に放出される。そして、B(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜106の膜中で、C(炭素)、及びOH基が含まれていた部分に空隙が形成される。これにより、B(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜106は多孔性を有するB(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$ 膜107となる。

【0031】

続いて、図2(a)に示すように、多孔性を有するB(ホウ素)含有の $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$  膜 107 に対し、H（水素）プラズマ処理を行う。これにより、膜中の Si-O 結合のダングリングボンドが Si-H 結合に置換され、膜の耐吸湿性が良くなる。

次ぎに、図 2（b）に示すように、この多孔性を有する B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 107 の上に、 $\text{SiO}_2$  膜 108 を形成する。この  $\text{SiO}_2$  膜 108 は、表面を平坦化するために形成され、反応ガスとして、TEOS と  $\text{O}_3$  を用いる CVD 法により形成される。このとき用いられる  $\text{O}_3$  の濃度は TEOS を酸化するのに十分な濃度である。そのため、 $\text{SiO}_2$  膜 108 は、流動性を有する  $\text{SiO}_2$  膜となる。

#### 【0032】

続いて、図 2（c）に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜 108 をエッチングし、表面を平坦化する。このとき、先に形成された  $\text{SiO}_2$  膜 105（下地絶縁膜）の一部、及び、多孔性を有する B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 107 の一部がエッチングにより除去される。エッチングによる平坦化は、アルミニウム配線層の凸部 103a 上に形成された  $\text{SiO}_2$  膜 105 が、完全に除去されてしまわない程度に行う。

#### 【0033】

続いて、図 2（d）に示すように、平坦化された表面上に、 $\text{SiO}_2$  膜 109（カバー絶縁膜）を形成する。この  $\text{SiO}_2$  膜 109 は、プラズマ CVD 法により形成され、反応ガスとして  $\text{SiH}_4$  と  $\text{N}_2\text{O}$  を用いる。この  $\text{SiO}_2$  膜 109 の膜厚は 1000 Å である。

以上のように形成された  $\text{SiO}_2$  膜 105（下地絶縁膜）、108、109（カバー絶縁膜）、及び多孔性を有する B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 107 により、被形成体 104 上に耐熱性、及び、耐吸湿性の良い低誘電率の層間絶縁膜が形成されたことになる。すなわち、B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 107 が多孔性を有しており、その比誘電率は 2.0～3.0 となり、これは多孔性を有さない通常の  $\text{SiO}_2$  膜の比誘電率 4.0 よりも小さい値である。また、多孔性を有する B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 107 の上部に通常の  $\text{SiO}_2$  膜 109 が形成されているため、B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 107 の内部に水分が侵入す



るのを防ぐことができる。更に、 $\text{SiO}_2$  膜 105、108、109、及び多孔性を有する B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 107 は有機絶縁膜に比べて耐熱性が良い。

【0034】

（b）第 2 の実施の形態

第 2 の実施の形態は、第 1 の実施の形態をダマシンプロセスに適用したものである。

図 3 の（a）～（d）、図 4 の（a）～（d）、図 5 の（a）～（d）、及び、図 6 は第 2 の実施の形態を説明するための断面図である。

【0035】

まず、図 3（a）に示すように、シリコン基板 201 上に BPSG（borophosphosilicate glass）膜 202 を形成し、その上にアルミニウム層を形成した後パターニングすることにより、アルミニウム配線層 203 を形成する。これらが被形成体 204 となる。

次に、図 3（b）に示すように、アルミニウム配線層 203 の上に膜厚が 1000 Å の  $\text{SiO}_2$  膜 205（下地絶縁膜）を形成する。この  $\text{SiO}_2$  膜 205 はプラズマ CVD 法（化学的気相成長法）により形成され、反応ガスとして  $\text{SiH}_4$  と  $\text{N}_2\text{O}$  を用いる。

【0036】

続いて、図 3（c）に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜 205（下地絶縁膜）の上に、膜厚が 5000 Å である、B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 206 を形成する。B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 206 は、TEOS（Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate）、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{O}_2$ 、及び Ar の雰囲気中において、シリコン基板 201 を 100℃ に保持しながら、周波数が 13.56 MHz である RF 電圧と、周波数が 400 KHz である RF 電圧を印加し、圧力が 1 Torr の下で、CVD 法（化学的気相成長法）により形成される。このようにして形成された B（ホウ素）含有の  $\text{SiO}_2$  膜 206 の膜中には、B の他に、C（炭素）、及び OH 基が含まれている。

【0037】

次に、図3 (d) に示すように、B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 206 に対し、シリコン基板 201 を  $400^\circ\text{C}$  に昇温した後、O (酸素) プラズマ処理を行う。このとき、B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 206 の膜中に含まれている C (炭素)、及び OH 基が、O (酸素) プラズマ中の O 原子と反応し、 $\text{CO}_2$ 、及び  $\text{H}_2\text{O}$  となり、膜外に放出される。そして、B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 206 の膜中で、C (炭素)、及び OH 基が含まれていた部分に空隙が形成される。これにより、B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 206 は多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 となる。

## 【0038】

続いて、図4 (a) に示すように、多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 に対し、H (水素) プラズマ処理を行う。これにより、膜中の Si-O 結合のダングリングボンドが Si-H 結合に置換され、膜の耐吸湿性が良くなる。

次に、図4 (b) に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜 205 (下地絶縁膜)、及び多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 をパターニングにより開孔し、ダマシン溝 208 を形成する。このダマシン溝 208 は、 $\text{SiO}_2$  膜 205 の下部に形成されているアルミニウム配線層 203 まで通じている。

## 【0039】

続いて、図4 (c) に示すように、多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 の上部、及び、ダマシン溝 208 の側部と下部に  $\text{SiO}_2$  膜 209 (第1の絶縁膜) を形成する。この  $\text{SiO}_2$  膜 209 は、プラズマ CVD 法 (化学的気相成長法) により形成される。ダマシン溝 208 の側部に形成される  $\text{SiO}_2$  膜 209 により、後でダマシン溝 208 の内部に埋め込まれる Cu が、多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 の内部に拡散するのを防ぐことができる。

## 【0040】

次に、図4 (d) に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜 209 (第1の絶縁膜) を異方的にエッチングする。これにより、 $\text{SiO}_2$  膜 209 は、ダマシン溝 208 の側部に形成されたものを残して除去され、ダマシン溝 208 の下部に、アルミニウ

ム配線層 203 に通じるコンタクトホールが形成される。

続いて、図 5 (a) に示すように、ダマシン溝 208 の内部、及び、多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 の上部に Cu メッキ膜 210 を形成する。ダマシン溝 208 の内部に形成される Cu メッキ膜 210 は、Cu 配線として用いられるものである。

#### 【0041】

次に、図 5 (b) に示すように、多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 の上部に形成された Cu メッキ膜 210 を、CMP 法により研磨し、除去する。これにより、ダマシン溝 208 の内部にのみ Cu メッキ膜が残ることになる。

続いて、図 5 (c) に示すように、ダマシン溝 208 上部にバリヤメタル用の TiN 膜 211 を形成する。これにより、ダマシン溝 208 の内部の Cu が、後でダマシン溝 208 の上部に形成される  $\text{SiO}_2$  膜の膜中に拡散するのを防ぐことができる。

#### 【0042】

次に、図 5 (d) に示すように、パターニングにより、ダマシン溝 208 の上部に形成された TiN 膜 211 a を残して、他の部分に形成された TiN 膜 211 をエッチングして除去する。

続いて、図 6 に示すように、B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 及び TiN 膜 211 a の上部に、 $\text{SiO}_2$  膜 212 (カバー絶縁膜) を形成する。この  $\text{SiO}_2$  膜 212 はプラズマ CVD 法により形成され、反応ガスとして  $\text{SiH}_4$  と  $\text{N}_2\text{O}$  を用いる。

#### 【0043】

以上により、被形成体 204 の上に耐熱性、及び、耐吸湿性の良い低誘電率の層間絶縁膜が形成されたことになる。すなわち、B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 が多孔性を有しているため、その比誘電率は通常の B 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 (BSG 膜) よりも小さくなる。また、多孔性を有する B (ホウ素) 含有の  $\text{SiO}_2$  膜 207 の上部に通常の  $\text{SiO}_2$  膜 212 (カバー絶縁膜) が形成されているため、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 207 の内部に水分が侵入するのを防ぐことが

できる。更に、B（ホウ素）含有の多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 207 は有機絶縁膜に比べて耐熱性が良い。

## 【0044】

## (c) 第3の実施の形態

図7の(a)～(d)、図8の(a)～(d)、及び図9の(a)～(d)は第3の実施の形態を説明するための断面図である。また、図10は、第3の実施の形態における  $\text{H}_2$  流量、TEOS 流量、 $\text{O}_2$  流量、Ar 流量、及びプラズマの時間依存性を示すグラフである。

## 【0045】

まず、図7(a)に示すように、シリコン基板 301 上にBPSG (borophosphosilicate glass) 膜 302 を形成し、その上にアルミニウム層を形成した後パターニングすることにより、アルミニウム配線層 303 を形成する。これらが被形成体 304 となる。

続いて、図7(b)に示すように、アルミニウム配線層 303 の上に  $\text{SiO}_2$  膜 305 (下地絶縁膜) を形成する。この  $\text{SiO}_2$  膜 305 はプラズマCVD法 (化学的気相成長法) により形成され、反応ガスとして  $\text{SiH}_4$  と  $\text{N}_2\text{O}$  を用いる。

## 【0046】

次に、図7(c)に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜 305 (下地絶縁膜) の上に、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 を形成する。この多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 は、シリコン基板 301 を  $350^\circ\text{C}$  に保持し、流量が図10のように時間変化するTEOS、 $\text{H}_2$ 、Ar、及び $\text{O}_2$  の雰囲気中において、同図のように時間変化するプラズマを用いることにより形成される。図10中の時刻T1からT2の間では、TEOSと $\text{H}_2$  の雰囲気中においてプラズマが発生し、プラズマCVD (化学的気相成長法) のプロセスが行われる。このときの圧力は  $1.0\text{ Torr}$  である。このとき形成される膜中には、C-O-Hポリマーが多数含まれると共に、多数の  $\text{SiO}_2$  の網目構造が形成される。また、同図中の時刻T2からT3の間ではプラズマが発生せず、 $\text{O}_2$  の雰囲気中においてアニールが行われる。このときの圧力は  $0.1\text{ Torr}$  である。このアニールにより、時刻T1からT

2の間に形成された膜の膜中に含まれるC-O-Hポリマーが、 $O_2$ によって酸化され、膜外に放出される。そのため、膜中には $SiO_2$ の網目構造のみが残り、多数の空隙が形成される。なお、C-O-Hポリマーの酸化を十分に行うためには、時刻T2とT1の差を十分に小さくし、C-O-Hポリマーを含む膜の膜厚を十分に薄くすることが望ましい。

## 【0047】

以上のような、TEOS、 $H_2$ 、及びArの雰囲気中におけるプラズマCVDと、 $O_2$ の雰囲気中におけるアニールとを繰り返すことにより、多孔性を有する $SiO_2$ 膜306が形成される。

なお、本実施の形態において、プラズマを発生させるために用いるRF電力には、周波数が13.56MHzのものと、周波数が400KHzのものを用いており、パワーはそれぞれ300Wと50Wである。そして、図10においてT1=5秒、T2=10秒、T3=15秒である。

## 【0048】

次に、図7(d)に示すように、多孔性を有する $SiO_2$ 膜306に対してH(水素)プラズマ処理を行う。これにより、空隙の表面のSi-O結合中のダングリングボンドがSi-H結合に置き換えられ、膜の耐吸湿性が良くなる。

続いて、図8(a)に示すように、 $SiO_2$ 膜305(下地絶縁膜)、及び多孔性を有する $SiO_2$ 膜306をパターニングにより開孔し、ダマシン溝307を形成する。このダマシン溝307は、 $SiO_2$ 膜305の下部に形成されているアルミニウム配線層303まで通じている。

## 【0049】

次に、図8(b)に示すように、多孔性を有する $SiO_2$ 膜306の上部、及び、ダマシン溝307の側部と下部に、バリヤメタル用のTiN膜308を形成する。これにより、後でダマシン溝307の内部に形成されるCuメッキ膜が、ダマシン溝307の周囲に拡散するのを防ぐことができる。

続いて、図8(c)に示すように、TiN膜308上に、Cuシード層309を形成する。このCuシード層309は、その上部にCuメッキ膜を形成する際に、電流を供給するための導電層となる。

【0050】

次に、図 8 (d) に示すように、Cu シード層 309 の上部に Cu メッキ膜 310 を形成し、ダマシン溝 307 に Cu を埋め込む。

続いて、図 9 (a) に示すように、多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜 306 の上部に形成された TiN 膜 308、Cu シード層 309、及び Cu メッキ膜 310 を、CMP 法により研磨し、除去する。これにより、ダマシン溝 307 の内部にのみ Cu メッキ膜が残ることになる。

【0051】

次に、図 9 (b) に示すように、CMP 法により研磨された Cu メッキ膜 310 の上部に、Cu の酸化を防止するための SiN 膜 311 を形成する。Cu は Al に比べて酸化されやすいため、CMP 法による研磨後に、できるだけ速く SiN 膜のような酸化防止膜を形成することが望ましい。

続いて、図 9 (c) に示すように、SiN 膜 311 の上部に、多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜 312 を形成する。この多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜 312 は、先に形成した多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜 306 と同様の方法で形成される。すなわち、シリコン基板 301 を 350℃ に保持し、流量が図 10 のように時間変化する TEOS、H<sub>2</sub>、Ar、及び O<sub>2</sub> の雰囲気中において、同図のように時間変化するプラズマを用いることにより形成される。この際用いる RF 電力の周波数は 13.56MHz と 400KHz であり、パワーはそれぞれ 300W と 50W である。そして、図 10 において T1 = 5 秒、T2 = 10 秒、T3 = 15 秒である。

【0052】

次に、図 9 (d) に示すように、多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜 312 に対し、H (水素) プラズマ処理を行う。これにより、空隙の表面の Si-O 結合中のダングリングボンドが Si-H 結合に置き換えられ、膜の耐吸湿性が良くなる。

以上により、被形成体 304 の上に耐熱性、及び、耐吸湿性の良い低誘電率の層間絶縁膜が形成されたことになる。すなわち、SiO<sub>2</sub> 膜 306、及び 312 が多孔性を有しており、その比誘電率は 2.0 ~ 3.0 となり、これは多孔性を有さない通常の SiO<sub>2</sub> 膜よりも小さい値である。また、多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜 306、及び 312 に対し、H (水素) プラズマ処理を行うため、膜の耐吸

湿性が向上する。更に、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306、及び 312 は有機絶縁膜に比べて耐熱性が良い。

#### 【0053】

##### (d) 第4の実施の形態

第4の実施の形態は、第3の実施の形態と比較して、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜を形成する方法のみが異なる。

図7の(a)～(d)、図8の(a)～(d)、及び図9の(a)～(d)は第4の実施の形態を説明するための断面図である。また、図11は、第4の実施の形態における  $\text{H}_2$  流量、TEOS 流量、 $\text{O}_2$  流量、Ar 流量、及びプラズマの時間依存性を示すグラフである。

#### 【0054】

まず、図7(a)に示すように、シリコン基板 301 上に BPSG (borophosphosilicate glass) 膜 302 を形成し、その上にアルミニウム層を形成した後パターニングすることにより、アルミニウム配線層 303 を形成する。これらが被形成体 304 となる。

続いて、図7(b)に示すように、アルミニウム配線層 303 の上に  $\text{SiO}_2$  膜 305 (下地絶縁膜) を形成する。この  $\text{SiO}_2$  膜 305 はプラズマ CVD 法 (化学的気相成長法) により形成され、反応ガスとして  $\text{SiH}_4$  と  $\text{N}_2\text{O}$  を用いる。

#### 【0055】

次に、図7(c)に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜 305 (下地絶縁膜) の上に、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 を形成する。この多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 は、シリコン基板 301 を  $350^\circ\text{C}$  に保持し、流量が図10のように時間変化する TEOS、 $\text{H}_2$ 、Ar、及び  $\text{O}_2$  の雰囲気中において、同図のように時間変化するプラズマを用いることにより形成される。

#### 【0056】

第3の実施の形態と異なる点は、第3の実施の形態と比べて、プラズマが時間的に変化せず、成膜中に一定の強さのプラズマが発生する点と、成膜中に  $\text{O}_2$  が TEOS、 $\text{H}_2$ 、及び Ar の雰囲気中に添加される点である。

図 11 中の時刻 T1 から T2 の間では、TEOS、 $H_2$ 、Ar、及び  $O_2$  の雰囲気中において、プラズマ CVD（化学的気相成長法）のプロセスが行われる。このときの圧力は 1.0 Torr である。このとき形成される膜中には、C-O-H ポリマーが多数含まれる。この際、雰囲気中に添加された  $O_2$  により、第 3 の実施の形態と比べて膜中の  $SiO_2$  成分の割合が多くなり、膜の安定性が向上する。そして、OH による分解反応により、更に大きな  $SiO_2$  の網目構造を形成することができる。

【0057】

また、同図中の時刻 T2 から T3 の間では、 $O_2$  のプラズマ雰囲気中においてアニールが行われる。このときの圧力は 0.1 Torr である。このように  $O_2$  のプラズマ雰囲気中でアニールすると、第 3 の実施の形態のように  $O_2$  の雰囲気中でアニールするよりも、膜中のガスの抜けが良くなる。このアニールにより、時刻 T1 から T2 の間に形成された膜の膜中に含まれる C-O-H ポリマーが、 $O_2$  によって酸化され、膜外に放出される。そのため、膜中には  $SiO_2$  の網目構造のみが残り、多数の空隙が形成される。このとき形成される空隙の大きさは、第 3 の実施の形態のそれに比べて、大きくなる。なお、C-O-H ポリマーの酸化を十分に行うためには、時刻 T2 と T1 の差を十分に小さくし、C-O-H ポリマーを含む膜の膜厚を十分に薄くすることが望ましい。

【0058】

以上のような、TEOS、 $H_2$ 、Ar、及び  $O_2$  の雰囲気中におけるプラズマ CVD と、 $O_2$  のプラズマ雰囲気中におけるアニールとを繰り返すことにより、多孔性を有する  $SiO_2$  膜 306 が形成される。

なお、本実施の形態において、プラズマを発生させるために用いる RF 電力の周波数は 13.56 MHz と 400 KHz であり、パワーはそれぞれ 300 W と 50 W である。そして、図 11 において  $T1 = 5$  秒、 $T2 = 10$  秒、 $T3 = 15$  秒である。

【0059】

次に、図 7 (d) に示すように、多孔性を有する  $SiO_2$  膜 306 に対して H（水素）プラズマ処理を行う。これにより、空隙の表面の Si-O 結合中のダ



ングリングボンドが  $\text{Si-H}$  結合に置き換えられ、膜の耐吸湿性が良くなる。

続いて、図 8 (a) に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜 305 (下地絶縁膜)、及び多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 をパターンニングにより開孔し、ダマシン溝 307 を形成する。このダマシン溝 307 は、 $\text{SiO}_2$  膜 305 の下部に形成されているアルミニウム配線層 303 まで通じている。

#### 【0060】

次に、図 8 (b) に示すように、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 の上部、及び、ダマシン溝 307 の側部と下部に、バリヤメタル用の  $\text{TiN}$  膜 308 を形成する。これにより、後でダマシン溝 307 の内部に形成される  $\text{Cu}$  メッキ膜が、ダマシン溝 307 の周囲に拡散するのを防ぐことができる。

続いて、図 8 (c) に示すように、 $\text{TiN}$  膜 308 上に、 $\text{Cu}$  シード層 309 を形成する。この  $\text{Cu}$  シード層 309 は、その上部に  $\text{Cu}$  メッキ膜を形成する際に、電流を供給するための導電層となる。

#### 【0061】

次に、図 8 (d) に示すように、 $\text{Cu}$  シード層 309 の上部に  $\text{Cu}$  メッキ膜 310 を形成し、ダマシン溝 307 に  $\text{Cu}$  を埋め込む。

続いて、図 9 (a) に示すように、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 の上部に形成された  $\text{TiN}$  膜 308、 $\text{Cu}$  シード層 309、及び  $\text{Cu}$  メッキ膜 310 を、CMP 法により研磨し、除去する。これにより、ダマシン溝 208 の内部にのみ  $\text{Cu}$  メッキ膜が残ることになる。

#### 【0062】

次に、図 9 (b) に示すように、CMP 法により研磨された  $\text{Cu}$  メッキ膜 310 の上部に、 $\text{Cu}$  の酸化を防止するための  $\text{SiN}$  膜 311 を形成する。 $\text{Cu}$  は  $\text{Al}$  に比べて酸化されやすいため、CMP 法による研磨後に、できるだけ速く  $\text{SiN}$  膜のような酸化防止膜を形成することが望ましい。

続いて、図 9 (c) に示すように、 $\text{SiN}$  膜 311 の上部に、多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 312 を形成する。この多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 312 は、先に形成した多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  膜 306 と同様の方法で形成される。すなわち、シリコン基板 301 を  $350^\circ\text{C}$  に保持し、流量が図 11 のように時間変化する  $\text{T}$

EOS、 $H_2$ 、Ar、及び $O_2$ の雰囲気中において、同図のように時間変化するプラズマを用いることにより形成される。この際用いるRF電力の周波数は13.56MHzと400KHzであり、パワーはそれぞれ300Wと50Wである。そして、図11において $T1=5$ 秒、 $T2=10$ 秒、 $T3=15$ 秒である。

## 【0063】

次に、図9(d)に示すように、多孔性を有する $SiO_2$ 膜312に対し、H(水素)プラズマ処理を行う。これにより、空隙の表面のSi-O結合中のダングリングボンドがSi-H結合に置き換えられ、膜の耐吸湿性が良くなる。

以上により、被形成体304の上に耐熱性、及び、耐吸湿性の良い低誘電率の層間絶縁膜が形成されたことになる。すなわち、多孔性を有する $SiO_2$ 膜306、及び312の膜中に含まれる空隙の大きさは、第3の実施の形態におけるそれと比べて大きい。そのため、多孔性を有する $SiO_2$ 膜306、及び312の比誘電率は2.0～2.5となり、第3の実施の形態におけるそれと比べて更に低くなる。また、多孔性を有する $SiO_2$ 膜306、及び312に対し、H(水素)プラズマ処理を行うため、膜の耐吸湿性が向上する。更に、多孔性を有する $SiO_2$ 膜306、及び312は有機絶縁膜に比べて耐熱性が良い。

## 【0064】

(2) 本発明の第5の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成装置についての説明

第5の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成装置について、図10、図11、及び図12を参照しながら説明する。

図12は第5の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成装置の構成図である。同図において、512は成膜を行うためのチャンバ、510はチャンバ内に反応ガスを導入するためのガス導入口、515はウェハ、511は反応ガスをウェハ515上に均一に分散させるためのガス放出口、513はヒータが内蔵されたウェハ載置台、514は反応ガスをチャンバの外に排出するためのガス排出口である。

## 【0065】

また、509はガス導入口510につながる配管であり、その上流側には分岐配管517、518、519、及び520が接続されている。分岐配管517は

Ar（アルゴン）を供給するためのものであり、分岐配管 518 は  $H_2$ （水素）を供給するためのものである。また、分岐配管 519 にはオゾン発生装置 506 が介在しており、上流側から導入される  $O_2$  の一部が  $O_3$  となり、 $O_2$  と  $O_3$  の混合ガスが配管 509 に導入される。そして、分岐配管 520 には TEOS が入れられた容器 507 が介在しており、上流側から導入される Ar 又は He のバブリングにより、TEOS を含む Ar 又は He が配管 509 に導入される。配管 509 はヒータ 527 により加熱されており、配管内の TEOS が液化しないようになっている。なお、508 は TEOS を加熱するためのヒータである。更に、これらの分岐配管のには MFC（流量調整具）が介在しており、それぞれの MFC には制御手段 501 より制御信号 521、522、523、及び 524 が入力される。これにより、反応ガスが所望の流量に制御される。

## 【0066】

また、516 は、ガス放出具 511 に周波数が 13.56 MHz である RF 電圧を印加するための高周波電圧発生装置であり、530 はウエハ載置台 515 に周波数が 400 KHz である RF 電圧を印加するための高周波電圧発生装置である。そして、526、及び 529 は高周波電圧発生装置 516、及び 530 で発生した RF 電圧をチャンバに供給するためのスイッチング手段である。

## 【0067】

このスイッチング手段 526 と 529 にはそれぞれ制御手段 501 より制御信号 525 と 528 とが入力され、RF 電圧を印加する時間が制御される。

図 10、及び図 11 は、制御手段 501 により制御される反応ガス流量、及び RF 電圧の印加時間を示す。

図 10 において、時刻 T1 から T2 においては、制御信号 521、522、523、及び 524 により、MFC 502（Ar 供給用）、MFC 503（ $H_2$  供給用）、及び MFC 505（TEOS 供給用）が開き、MFC 504（ $O_2$  供給用）が閉まる。それにより、Ar、 $H_2$ 、及び TEOS がチャンバに導入される。また、これと同時に、制御信号 525 と 528 によりスイッチング手段 526 と 529 がそれぞれオンし、RF 電圧がチャンバ 512 に印加される。これにより、時刻 T1 から T2 の間には、Ar、 $H_2$ 、及び TEOS の雰囲気中において

、プラズマCVD（化学的気相成長法）がチャンバ内で行われることになる。なお、この間ウエハは、ヒータが内蔵された基板載置台により、350℃に保持されている。

## 【0068】

一方、同図において、時刻T2からT3の間では、制御信号521、522、523、及び524により、MFC502（Ar供給用）、MFC503（H<sub>2</sub>供給用）、及びMFC505（TEOS供給用）が閉まり、MFC504（O<sub>2</sub>供給用）が開く。また、これと同時に、制御信号525と528によりスイッチング手段526と529がそれぞれオフし、チャンバ512はRF電圧が印加されない状態となる。これにより、O<sub>2</sub>のみがチャンバに導入され、チャンバ内でO<sub>2</sub>アニールが行われる。なお、この間ウエハは、ヒータが内蔵された基板載置台により、350℃に保持されている。また、図10においてT1=5秒、T2=10秒、T3=15秒である。

## 【0069】

図11は、制御手段501により制御される反応ガス流量、及びRF電圧の印加時間の他の例を示す。図10と異なる点はO<sub>2</sub>の流量と、RF電圧の印加時間である。

同図において、時刻T1からT2においては、制御信号521、522、523、及び524により、MFC502（Ar供給用）、MFC503（H<sub>2</sub>供給用）、MFC504（O<sub>2</sub>供給用）及びMFC505（TEOS供給用）が全て開く。それにより、Ar、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、及びTEOSがチャンバに導入される。また、これと同時に、制御信号525と528によりスイッチング手段526と529がそれぞれオンし、RF電圧がチャンバに印加される。これにより、時刻T1からT2の間には、Ar、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、及びTEOSの雰囲気中において、プラズマCVD（化学的気相成長法）がチャンバ内で行われることになる。なお、この間ウエハは、ヒータが内蔵された基板載置台により、350℃に保持されている。

## 【0070】

一方、同図において、時刻T2からT3の間では、制御信号521、522、

及び524により、MFC502 (Ar 供給用)、MFC503 (H<sub>2</sub> 供給用)、及びMFC505 (TEOS 供給用) が閉まる。このとき、O<sub>2</sub> 流量は、制御信号523により、時刻T1からT2の間のそれに比べて増大する。また、RF電圧は、図10の場合と異なり、チャンバに印加されたままである。これにより、O<sub>2</sub> のみがチャンバに導入され、O<sub>2</sub> プラズマの雰囲気中において、O<sub>2</sub> アニールが行われる。なお、この間ウエハは、ヒータが内蔵された基板載置台により、350℃に保持されている。また、図11においてT1=5秒、T2=10秒、T3=15秒である。

## 【0071】

## 【発明の効果】

以上、本発明に係る層間絶縁膜の形成方法によれば、Si-C-O-H化合物と、酸化性ガスと、B (ホウ素) 含有の化合物とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法により、被形成体上に膜を形成する。そして、この膜をアニールすることにより、B (ホウ素) 含有の多孔性を有するSiO<sub>2</sub> 膜を形成する。

## 【0072】

また、本発明に係る他の層間絶縁膜の形成方法によれば、Si-C-O-H化合物と、H<sub>2</sub> とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法により、被形成体上に膜を形成する。そして、この膜をアニールすることにより、多孔性を有するSiO<sub>2</sub> 膜を形成する。

以上のように形成されたB (ホウ素) 含有の多孔性を有するSiO<sub>2</sub> 膜、及び多孔性を有するSiO<sub>2</sub> 膜の比誘電率は、通常のSiO<sub>2</sub> 膜のそれよりも低くなる。

## 【0073】

これにより、LSI等の半導体装置に、本発明に係る多孔性を有するSiO<sub>2</sub> 膜を用いれば、データ処理速度を従来に比べて高速化することが可能となる。即ち、本発明におけるB (ホウ素) 含有の多孔性を有するSiO<sub>2</sub> 膜、及び多孔性を有するSiO<sub>2</sub> 膜は、従来用いられているSiO<sub>2</sub> 膜に比べて比誘電率が低いので、配線間の電気容量を減らすことが可能となる。

## 【0074】

また、本発明に係る半導体製造装置によれば、反応ガスの流量調整手段と、チャンバに印加する高周波電圧をスイッチングするスイッチング手段とを制御する制御手段を有している。この制御手段を用いることにより、1つのチャンバにおいて、プラズマ化学的気相成長法とアニールとを交互に繰り返して行うことができる。すなわち、ウェハを、プラズマ化学的気相成長法を行うためのチャンバと、アニールを行うためのチャンバに、その都度搬送する必要が無いため、装置のスループットを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その1）である。

【図2】 本発明の第1の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その2）である。

【図3】 本発明の第2の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その1）である。

【図4】 本発明の第2の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その2）である。

【図5】 本発明の第2の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その3）である。

【図6】 本発明の第2の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その4）である。

【図7】 本発明の第3の実施の形態、及び第4の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その1）である。

【図8】 本発明の第3の実施の形態、及び第4の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その2）である。

【図9】 本発明の第3の実施の形態、及び第4の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法について示す断面図（その3）である。

【図10】 本発明の第3の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法、及び本発明の第5の実施の形態に係る半導体製造装置におけるAr流量、TEOS流量、H<sub>2</sub>流量、O<sub>2</sub>流量、及びプラズマの時間依存性について示す特性図である。

。 【図 1 1】 本発明の第 4 の実施の形態に係る層間絶縁膜の形成方法、及び本発明の第 5 の実施の形態に係る半導体製造装置における Ar 流量、TEOS 流量、H<sub>2</sub> 流量、O<sub>2</sub> 流量、及びプラズマの時間依存性について示す特性図である。

。 【図 1 2】 本発明の第 5 の実施の形態に係る半導体製造装置の構成図である。

【符号の説明】

1 0 1、2 0 1、3 0 1 シリコン基板、  
1 0 2、2 0 2、3 0 2 BPSG (b o r o p h o s p h o s i l i c a t e g l a s s) 膜、  
1 0 3、2 0 3、3 0 3 アルミニウム配線層、  
1 0 3 a アルミニウム配線層の凸部、  
1 0 4、2 0 4、3 0 4 被形成体、  
1 0 5、2 0 5、3 0 5 プラズマ SiO<sub>2</sub> 膜 (下地絶縁膜)、  
1 0 6、2 0 6 B (ホウ素) 含有の SiO<sub>2</sub> 膜、  
1 0 7、2 0 7 B (ホウ素) 含有の多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜、  
1 0 8 (TEOS+O<sub>3</sub>) SiO<sub>2</sub> 膜、  
1 0 9、2 1 2 プラズマ SiO<sub>2</sub> 膜 (カバー絶縁膜)、  
2 0 8、3 0 5 ダマシン溝、  
2 0 9 第 1 の絶縁膜、  
2 1 0、3 1 0 Cu メッキ膜、  
2 1 1、3 0 8 TiN 膜 (バリヤメタル層)、  
2 1 1 a ダマシン溝上部の TiN 膜 (バリヤメタル層)、  
3 0 6、3 1 2 多孔性を有する SiO<sub>2</sub> 膜、  
3 0 9 Cu シード層、  
3 1 1 SiN 膜 (酸化防止膜)、  
5 0 1 制御手段、  
5 0 2 Ar 供給用 MFC (流量調整手段)、

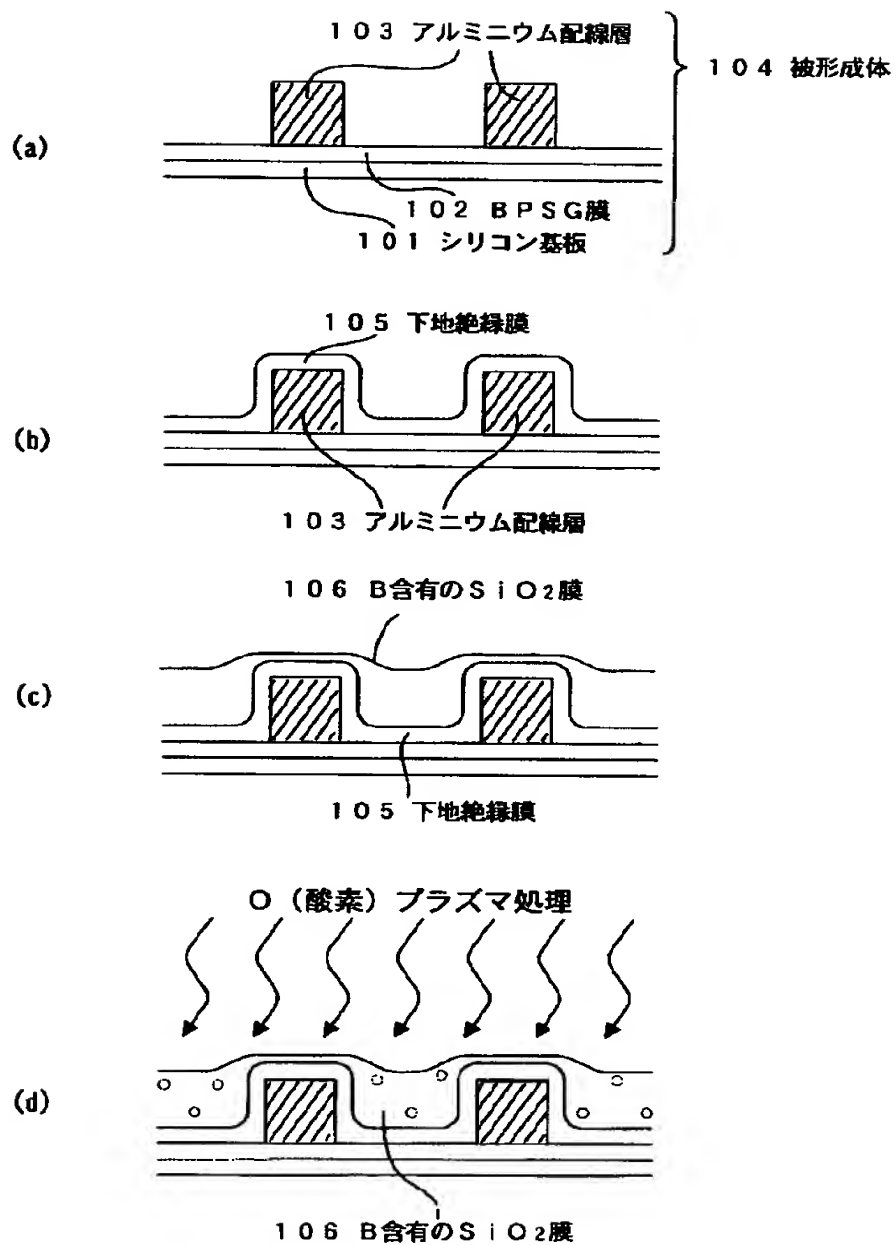
- 503 H<sub>2</sub> 供給用MFC（流量調整手段）、
- 504 O<sub>2</sub> 供給用MFC（流量調整手段）、
- 505 TEOS 供給用MFC（流量調整手段）、
- 506 オゾン発生装置、
- 507 TEOS が入れられた容器、
- 508 TEOS を加熱するためのヒータ、
- 509 配管、
- 510 ガス導入口、
- 511 ガス放出具、
- 512 チャンバ、
- 513 ウエハ載置台、
- 514 ガス排出口、
- 515 ウエハ、
- 516、530 高周波電圧発生装置、
- 517、518、519、520 分岐配管、
- 521、522、523、524、525、528 制御信号、
- 526、529 スイッチング手段、
- 527 配管を加熱するためのヒータ。



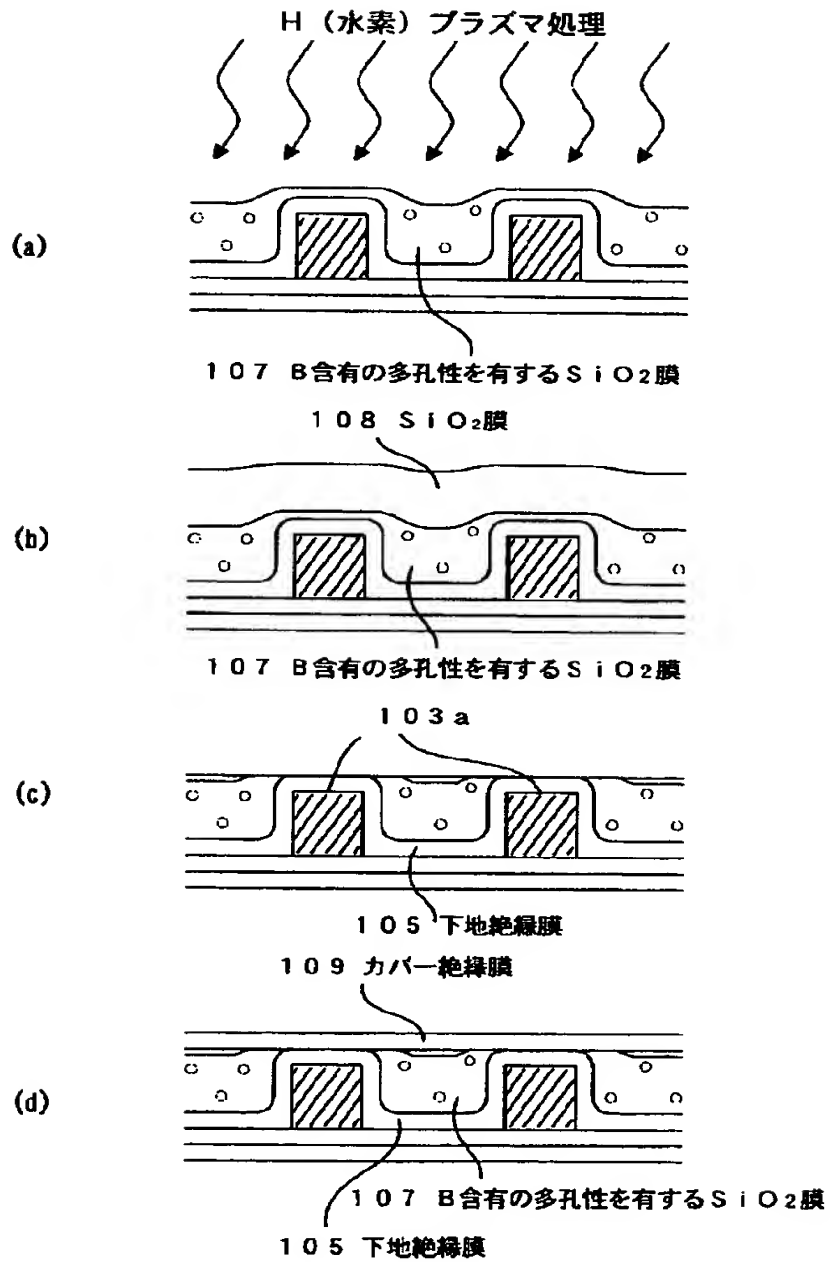
【書類名】

図面

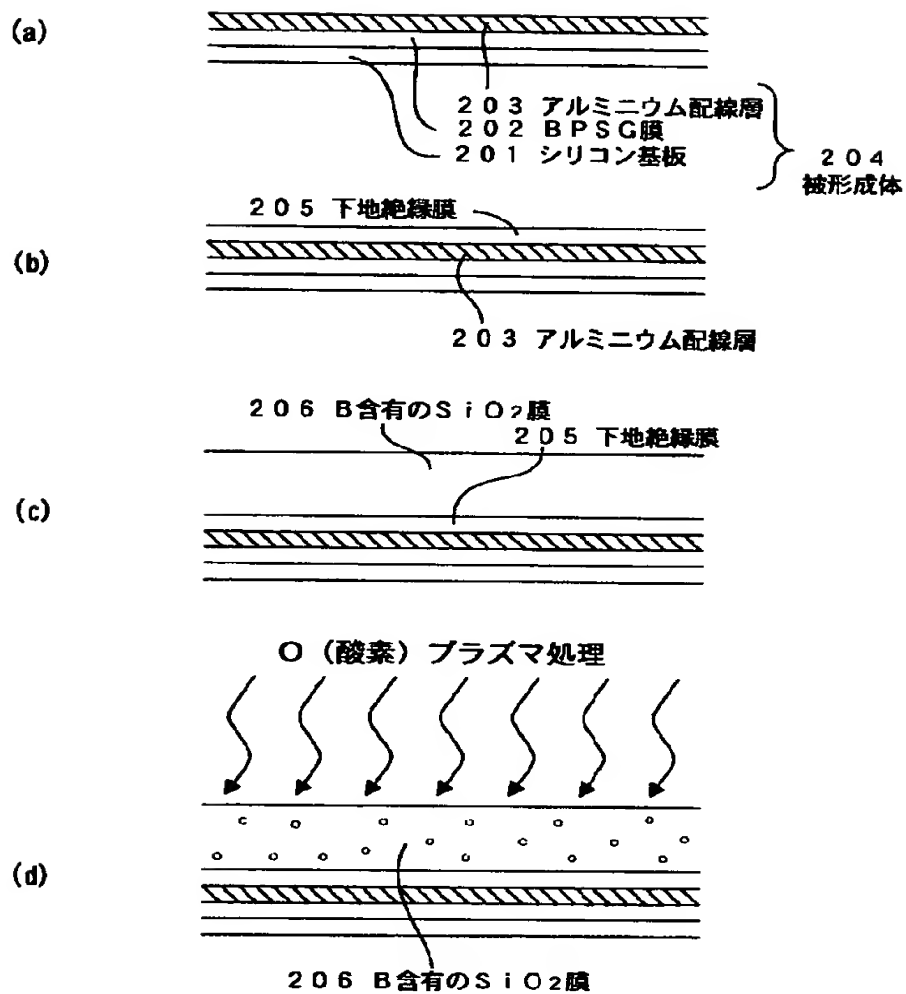
【図 1】



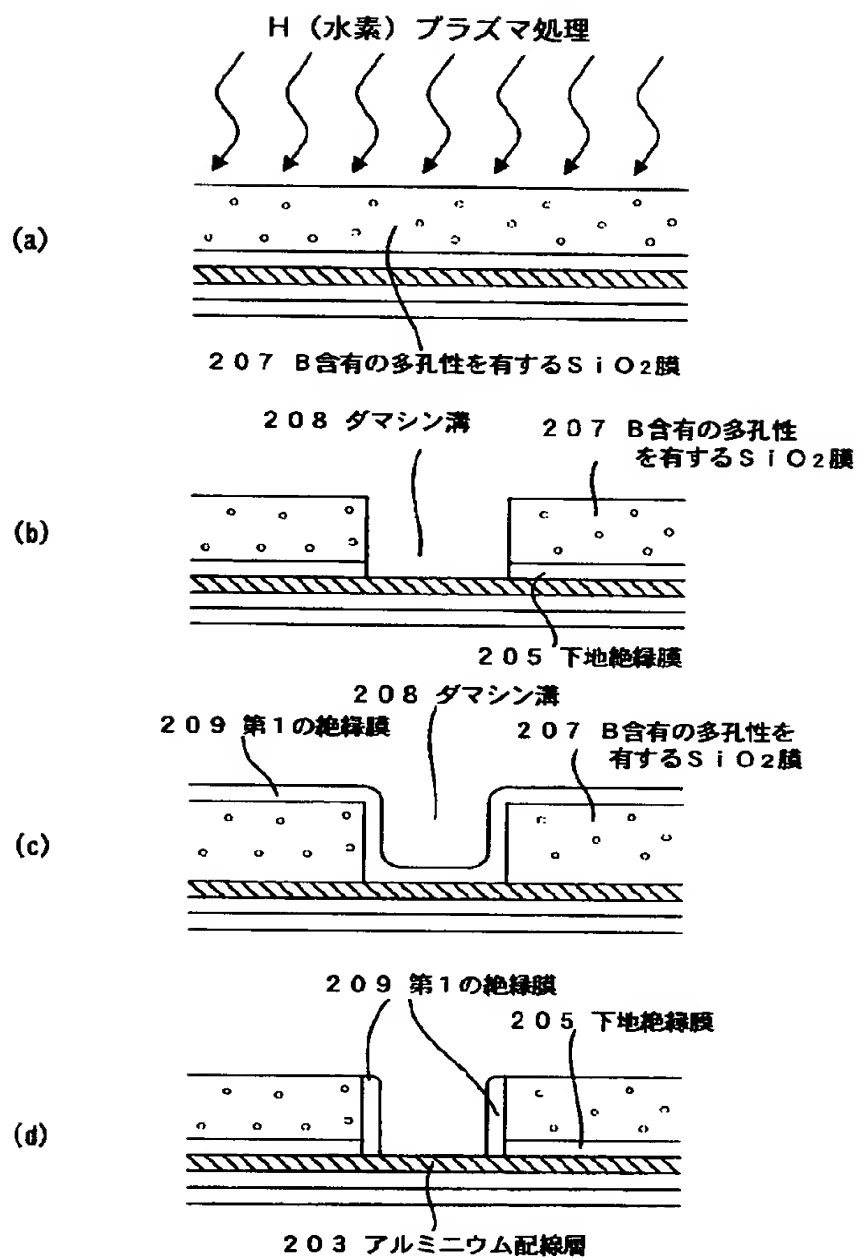
【図 2】



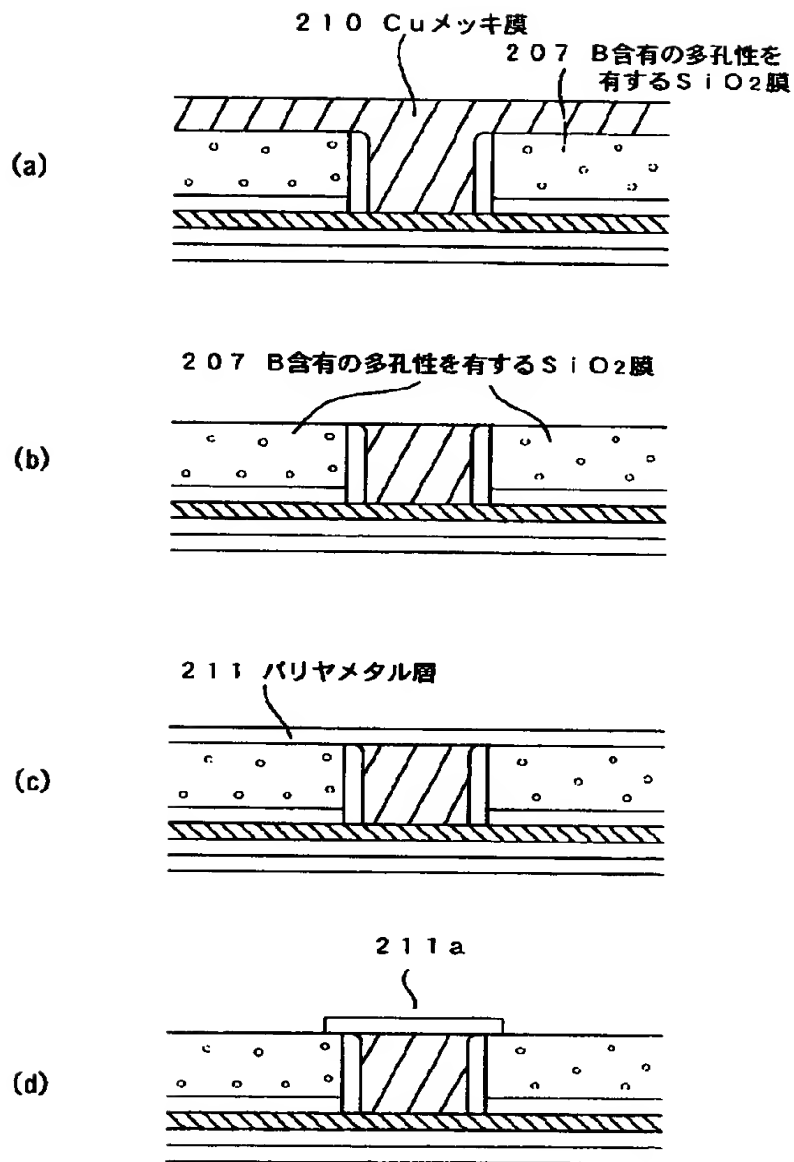
【図 3】



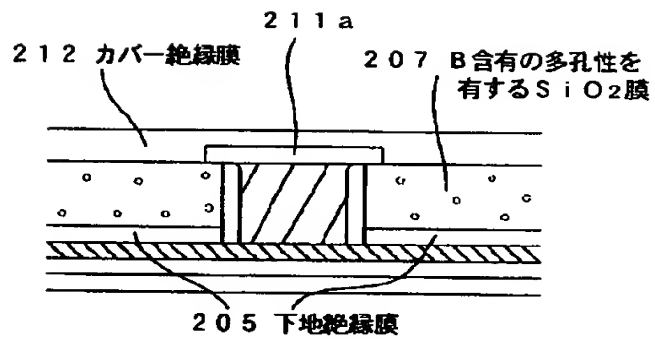
【図 4】



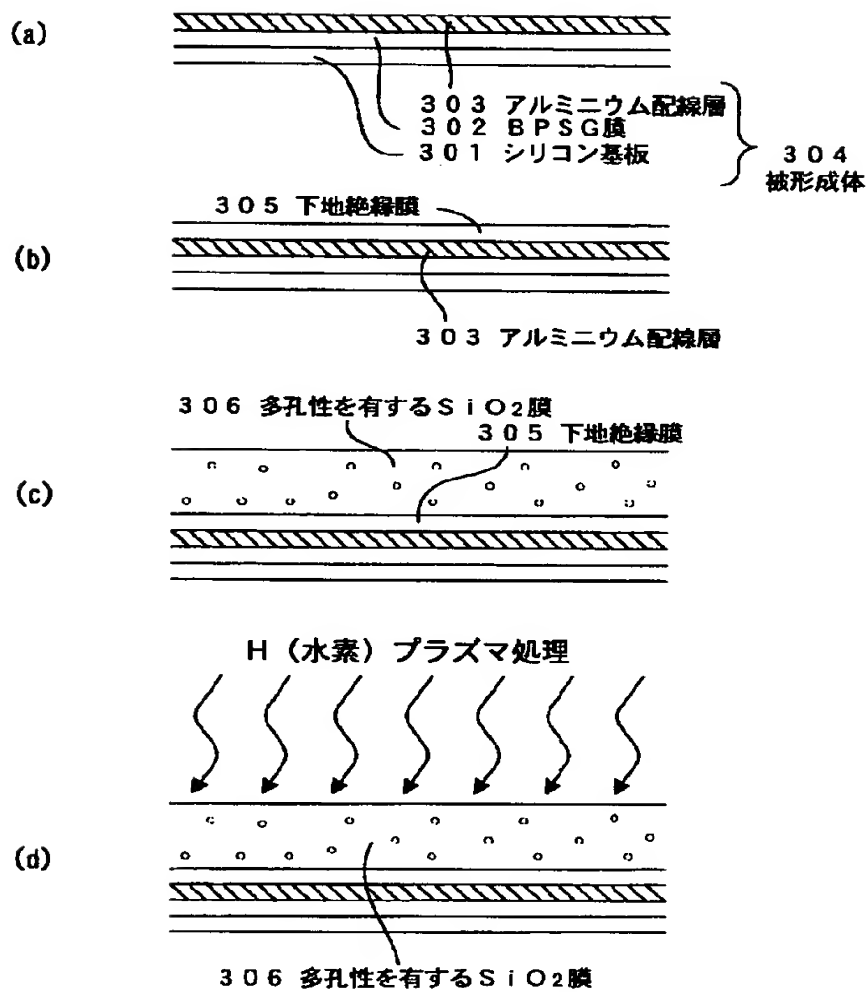
【図 5】



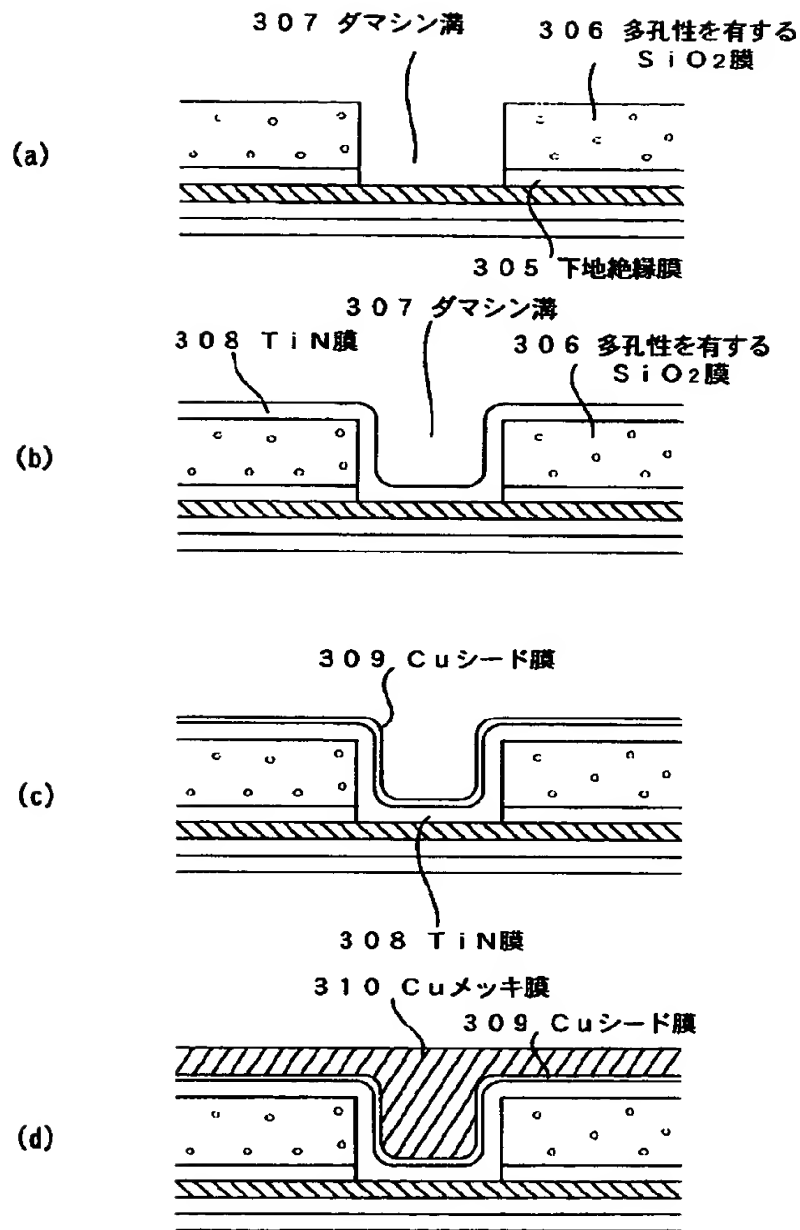
【図 6】



【図 7】

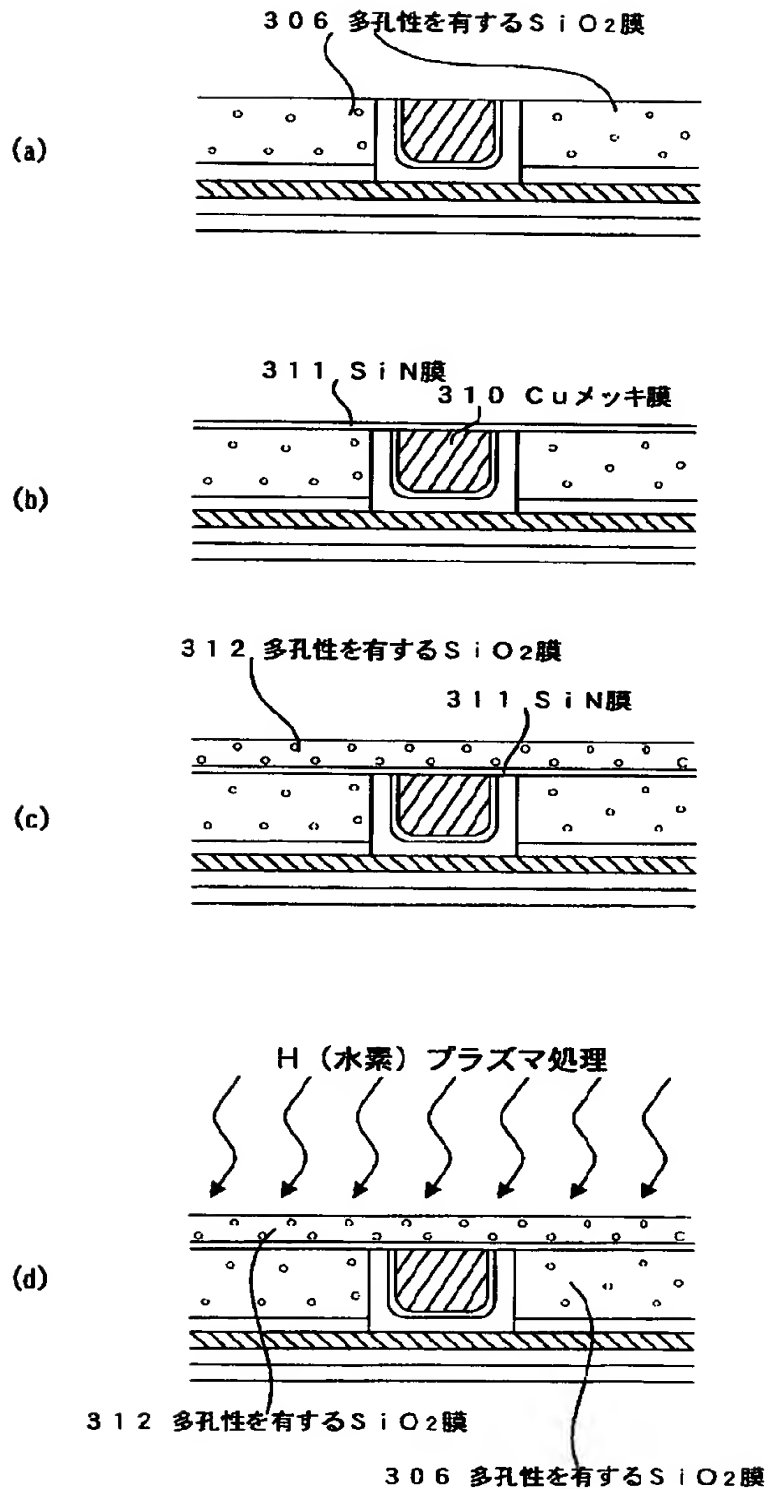


【図 8】

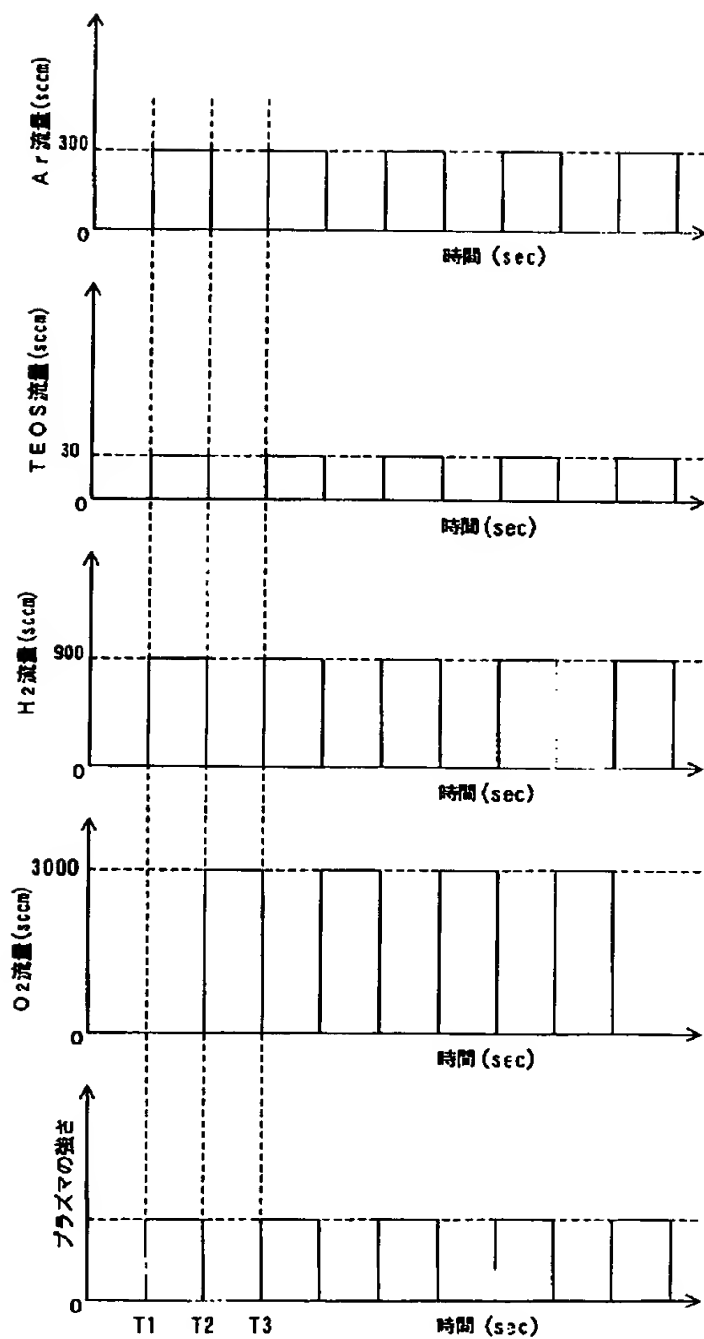




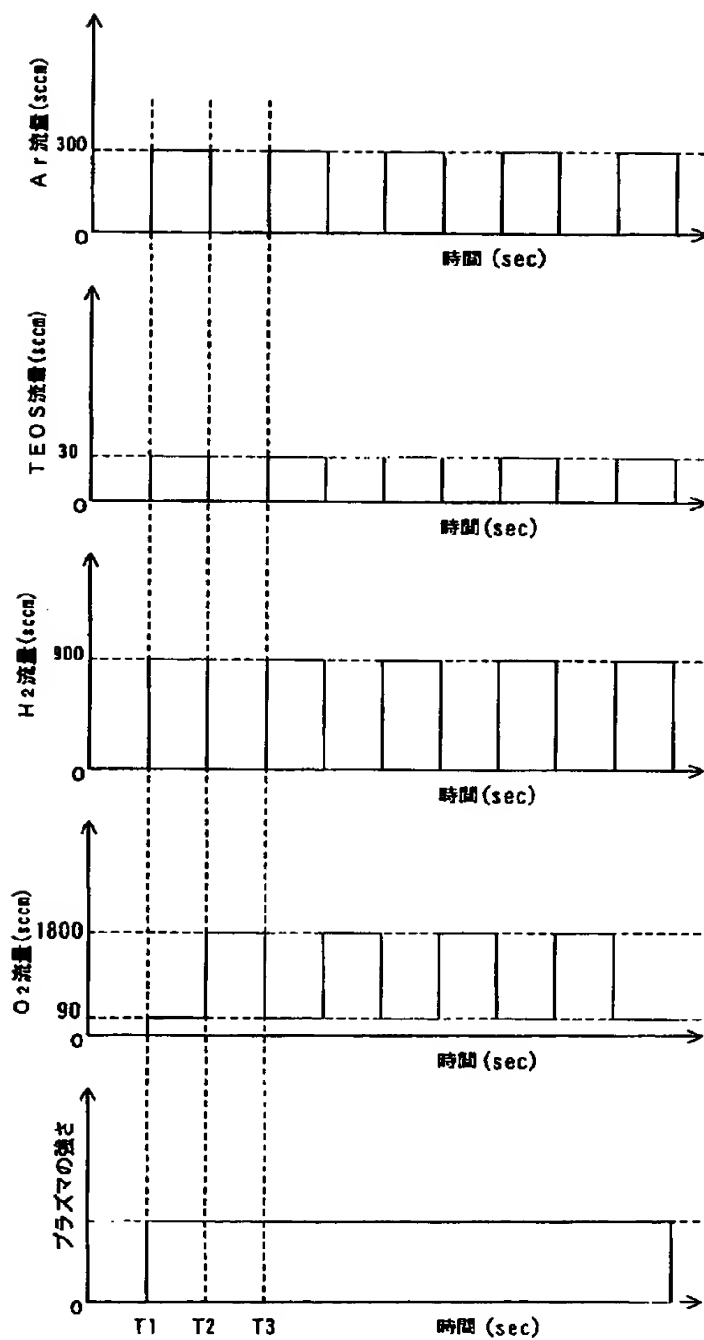
【図 9】



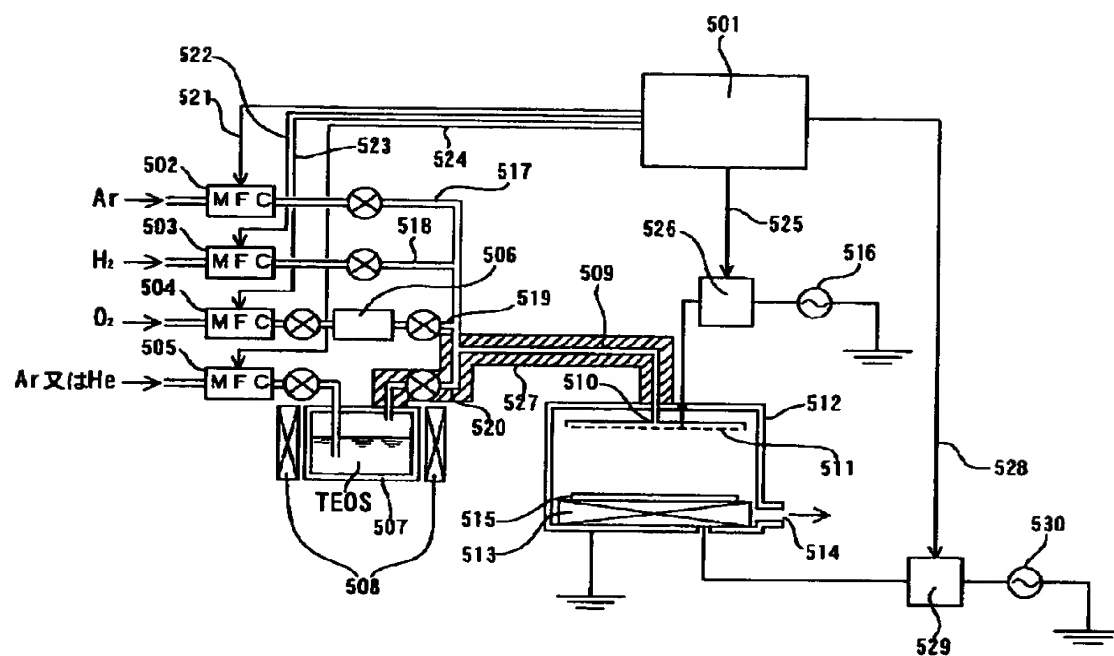
【図 10】



【図 11】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐吸湿性、及び、耐熱性が良い低誘電率層間絶縁膜の形成方法、それを形成する半導体製造装置、及び、それを用いた半導体装置を提供すること。

【解決手段】

被形成体上に下地絶縁膜 105 を形成し、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  化合物と、酸化性ガスと、B（ホウ素）含有の化合物とを反応ガス中に含むプラズマ化学的気相成長法により、B（ホウ素）と、C（炭素）と、 $\text{H}_2\text{O}$  とを含む膜を前記下地絶縁膜上に形成し、該膜をアニールすることにより、該膜中のC（炭素）と $\text{H}_2\text{O}$  とを該膜の外に放出してB（ホウ素）含有の多孔性を有する $\text{SiO}_2$  膜 107 を形成し、該B（ホウ素）含有の多孔性を有する $\text{SiO}_2$  膜 107 をH（水素）プラズマ処理した後、カバー絶縁膜 109 を形成する、層間絶縁膜の形成方法。

【選択図】 図 2（d）

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390002761]

1. 変更年月日 1990年10月 3日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区三田3丁目11番28号

氏 名 キヤノン販売株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391007873]

1. 変更年月日 1990年12月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区港南2-13-29

氏 名 株式会社半導体プロセス研究所